

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(3)

(11)Publication number : 11-156479

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

B22C 1/22

C08G 8/08

C08L 61/06

(21)Application number : 09-330095

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 01.12.1997

(72)Inventor : OTSUKA SHINJIRO

AKIBA MASATO

INOUE TADAYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR CASTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acid curing type phenol resin composition for casting, giving the high strength and also, having excellent stability at the time of molding.

SOLUTION: In the resin composition for casting containing a resol type phenol resin and an acid curing agent, the resol type phenol resin is the resin having 2-20 orientation property in ortho and para positions of methylene linkage and dimethylene-ether linkage to phenol aromatic ring and 0.1-0.6 molar ratio of the dimethylene-ether linkage where the phenol rings are mutually linked to the phenol aromatic ring.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-156479

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 2 2 C 1/22		B 2 2 C 1/22	M
C 0 8 G 8/08		C 0 8 G 8/08	
C 0 8 L 61/06		C 0 8 L 61/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-330095	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月1日	(72) 発明者	大塚 新次郎 千葉県千葉市稲毛区荻台町641-5
		(72) 発明者	秋葉 正人 千葉県茂原市早野484-3
		(72) 発明者	井上 唯之 千葉県市原市八幡1179-22-202
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 鋳物用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 鋳型造型時に、高強度を付与するとともに貯蔵安定性に優れた鋳物用酸硬化型フェノール樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 レゾール型フェノール樹脂と酸硬化剤とを含有してなる鋳物用樹脂組成物において、レゾール型フェノール樹脂が、フェノール芳香環に対するメチレン結合及びジメチレンエーテル結合のオルソとパラ位置の配向性が2～20であり、且つフェノール環同士を結合するジメチレンエーテル結合が、フェノール芳香環に対しモル比で0.1～0.6である樹脂であることを特徴とする鋳物用樹脂組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レゾール型フェノール樹脂と酸硬化剤とを含有してなる鋳物用樹脂組成物において、レゾール型フェノール樹脂が、フェノール芳香環に対するメチレン結合及びジメチレンエーテル結合のオルソとパラ位置の配向性が 2～20 であり、且つフェノール環同士を結合するジメチレンエーテル結合が、フェノール芳香環に対しモル比で 0.1～0.6 である樹脂であることを特徴とする鋳物用樹脂組成物。

【請求項 2】 レゾール型フェノール樹脂と酸硬化剤の割合が、重量比で 100:20～100:80 である請求項 1 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は鋳物関連分野で利用される鋳造型時の酸硬化型常温自硬性レゾール型フェノール樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、鋳物用常温硬化の酸硬化性鋳型の造型は、一般に結合剤としてフラン樹脂、フェノール樹脂等が用いられている。

【0003】 しかし結合剤にフェノール樹脂を用いた場合には、フラン樹脂に比較して鋳型強度が低い為同一の鋳型強度を得るためには、樹脂添加量を大幅に増量して使用する必要があった。従って鋳造欠陥として型はり、ガス欠陥が発生し問題になっていた。

【0004】 又、フェノール樹脂そのものの貯蔵安定性がフラン樹脂に比較して大幅に劣り、夏場は安定性を向上するために樹脂を冷却する等の処置が必要であった。そこで、貯蔵安定性に優れ、且つ高強度を与える酸硬化型常温自硬性フェノール樹脂組成物の出現が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、鋳造型時に、高強度を付与するとともに貯蔵安定性に優れた鋳物用酸硬化型フェノール樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、レゾール型フェノール樹脂として、フェノール核に対するメチレン基のオルソ/パラ結合比が非常に高く、構造中にジメチレンエーテル結合を多く含み、メチロール基、メチレン基の少ない構造を持つフェノール樹脂組成物（ハイオルソベンジリックエーテル型フェノール樹脂、以下 B E P 樹脂という）に酸硬化剤を組み合わせる鋳型用結合剤に適用した場合に鋳型に高強度を付与し、且つ B E P 樹脂の貯蔵安定性が非常に優れていることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0007】 即ち、本発明は、レゾール型フェノール樹

脂と酸硬化剤とを含有してなる鋳物用樹脂組成物において、レゾール型フェノール樹脂が、フェノール芳香環に対するメチレン結合及びジメチレンエーテル結合のオルソとパラ位置の配向性（以下 O/P 比という）が 2～20 であり、且つフェノール環同士を結合するジメチレンエーテル結合が、フェノール芳香環に対しモル比で 0.1～0.6 である樹脂であることを特徴とする鋳物用樹脂組成物を提供するものであり、またレゾール型フェノール樹脂と酸硬化剤の割合が、重量比で 100:20～100:80 である鋳物用樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の B E P 樹脂は、O/P 比が 2～20 であり、且つフェノール環同士を結合するメチレン結合及びジメチレンエーテル結合のうちジメチレンエーテル結合が、フェノール芳香環に対しモル比で 0.1～0.6 であるレゾール型フェノール樹脂である。

【0009】 ここで、B E P 樹脂の、フェノール核に対するメチレン結合及び／又はジメチレンエーテル結合の O/P 比は、次の如く定義される。フェノール樹脂は、フェノール核がメチレン結合及び／又はジメチレンエーテル結合により架橋したものであるが、メチレン結合がフェノール核の水酸基に対しオルソ位同士で反応している場合と、オルソ位とパラ位で架橋している場合と、パラ位同士で架橋している場合がある。本発明の O/P 比とは、パラ位とパラ位同士で架橋しているメチレン結合等の数とオルソ位とパラ位とで架橋しているメチレン結合等の数の 1/2 との和に対する、オルソ位同士で架橋しているメチレン結合等の数とオルソ位とパラ位とで架橋しているメチレン結合等の数の 1/2 との和の比を意味する。

【0010】 フェノール樹脂中のメチレン結合数及びジメチレンエーテル結合数、結合形式は、公知慣用の方法、例えば赤外線吸収スペクトル（IR スペクトル）、核磁気共鳴スペクトル（¹³C-NMR）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）等の方法で、その吸収位置と強度とから求めることができる。

【0011】 この B E P 樹脂は、アルデヒド類とフェノールとを特定割合で、反応触媒の存在下で、所定時間反応させることにより得られる。本発明の B E P 樹脂は、まずフェノール芳香環に対するメチレン結合及びジメチレンエーテル結合の O/P 比が、2～20 であることが特徴である。O/P 比が 2 を満たさないと、強度低下をきたし、20 を越えると極端に可使用時間が短くなり好ましくない。

【0012】 さらに本発明の B E P 樹脂は、フェノール環同士を結合するメチレン結合及びジメチレンエーテル結合のうちジメチレンエーテル結合が、フェノール芳香環に対しモル比で 0.1～0.6 であることが特徴である。ジメチレンエーテル結合がフェノール芳香環に対し

モル比で 0.1 に満たないと、樹脂の粘度が高くなり貯蔵安定性が悪くなり、また 0.6 を越えると初期の立ち上がり強度発現が遅くなり好ましくない。

【0013】本発明の B E P 樹脂は、このままでもよいが、更に水蒸気を吹き込みながら真空脱水を行い遊離モノマー類（フェノール、アルデヒド類）を除去することが、作業性及び安全衛生上の点から好ましい。

【0014】フェノール類としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばフェノール、ビスフェノール F、ビスフェノール A 等のビスフェノール類、クレゾール、P-ターシャリーブチルフェノールの如きアルキル置換フェノール類、ブロモフェノール等のハロゲンフェノール類、レゾルシン等のフェノール性水酸基を 2 個以上含有する芳香族炭化水素、1-ナフトール、2-ナフトール、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類等が挙げられる。これらのフェノール類は単独のみならず、2 種類以上を混合して使用してもよい。

【0015】アルデヒド類としては、特に限定するものではないが、取り扱いの容易さの点からホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒドとしては、限定するものではないが、ホルマリン、パラホルムアルデヒド等が挙げられる。このうち、フェノール類との反応速度を考慮すると、パラホルムアルデヒドが好ましく、このうち濃度が 80% 以上のものがより好ましい。

【0016】アルデヒド類とフェノール類との配合割合は、モル比（以下 F/P 比という）で 1.1~3.0 の範囲であれば本発明の B E P 樹脂の合成が可能であるが、F/P=1.5~2.2 が作業性及び強度の点で好ましい。F/P 比が 3.0 を越えると樹脂中の残留ホルマリン量が多くなり作業環境を極端に低下させ好ましくない。またホルムアルデヒドの量がフェノールの量に対し 1.1 に満たないと十分な強度が得られず好ましくない。

【0017】反応触媒は、特に限定されないが、例えば亜鉛、マンガン等のアルカリ土類金属の酢酸塩、ホウ酸塩等の金属塩、酸化鉛、酸化亜鉛等の金属酸化物が挙げられる。これらのうち、反応条件を緩やかにするため弱酸性の触媒が好ましく、酢酸亜鉛がより好ましい。酢酸亜鉛の使用量は、フェノール類に対して 0.25~0.5 重量%が好ましい。

【0018】フェノール類とアルデヒド類との反応における初期段階での反応温度、反応時間に関しては、フェノール類、アルデヒド類の種類及び濃度、F/P 比により異なり規定できないが、例えば濃度 42% のホルムアルデヒド、濃度 92% のパラホルムアルデヒドを用い、還流温度（約 100℃）で 5~10 時間が必要である。特にキシレン等の溶媒中におけるデカンター方式による反応では反応温度が 125~120℃と高いために反応時間は 3 時間程度で充分である。

【0019】この反応の進行度合いが、得られる B E P 樹脂の O/P 比を左右する大きな要因であり、反応が進みすぎると O/P 比は低下する傾向にあり、又樹脂粘度も増加するので注意する必要がある。ジメチレンエーテル結合の割合は還流温度（約 100℃）で 5~10 時間及びキシレン溶媒中におけるデカンター方式による 120~125℃での 3 時間程度の反応条件では 0.1~0.6 の範囲内にあり、それほど反応条件には左右されない。

【0020】初期反応が終了したら、次に真空脱水後の水蒸気蒸留を行い、遊離モノマー類（フェノール、アルデヒド類）を除去する。水蒸気蒸留の条件は特に限定されないが、真空度 5320 Pa（40 トール）以上で温度 90℃にて約 3 時間程度の条件が適している。温度が高すぎると極端に反応が進み、低すぎると残留ホルムアルデヒドの充分な除去ができなくなる。また水蒸気の吹き込み速度、吹き込み量は別に制限しない。反応は、遊離モノマーが完全に除去するまで行う必要はなく、樹脂中の残留ホルムアルデヒド量が 0.5~2.0% に達した時点で終点としても差し支えない。

【0021】残留ホルムアルデヒド低減化には、尿素添加が効果がある。添加量 1~3%（対樹脂）の範囲内であれば添加しても性能上問題ない。上記反応は有機溶剤の存在下で行ってもよいし、得られた反応生成物に有機溶剤を加えてもよいが、有機溶剤存在下で行った方が、O/P 比が大きい B E P 樹脂が得られやすいので好ましい。

【0022】この際用いる有機溶剤としては、特に限定されないが、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。上記の条件で得られた B E P 樹脂は、通常のレゾール樹脂に比較して樹脂の保存安定性が非常に良好である。

【0023】本発明の酸硬化剤は、一般に使用されている有機酸又は無機酸が挙げられる。有機酸としては、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸等のスルホン酸類、酢酸、しゅう酸、マレイン酸のごとき有機カルボン酸等が挙げられる。無機酸としては、硫酸、塩酸等が挙げられる。これらを単独、又は 2 種以上用いることができる。

【0024】B E P 樹脂と酸硬化剤の使用範囲は、B E P 樹脂に対して 20~80 重量%であるが、好ましくは 30~50 重量%が良好である。20 重量%未満であると、硬化速度が極端に遅くなり、80 重量%を越えると硬化速度が速すぎて可使時間が取れなくなる。

【0025】また鋳型強度を一層向上するためにアミノシラン、エポキシシラン等の表面処理剤を樹脂に添加しても良い。さらに、B E P 樹脂に、必要に応じて B E P 樹脂以外のノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を併用することができる。

【0026】本発明のBEP樹脂と酸硬化剤に砂等を混合し、硬化することにより、鋳物用鋳型を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の「部」は重量部を示す。

【0028】（実施例1）温度計、攪拌装置、冷却管を備えた4つ口フラスコにフェノール846部、92%パラホルムアルデヒド293.5部、42.5%ホルマリン650.6部（F/P=2.0モル）及び触媒として酢酸亜鉛2.12部を加え攪拌を開始し、還流温度に昇温し5時間保持する。次いで真空度5320Pa（40トル）以上で減圧蒸留を開始し90℃まで蒸留し、同じ減圧下にて水蒸気を吹き込みながら3時間保持後、水400部にて希釈冷却しフェノール樹脂1300部を得た。

【0029】（実施例2）実施例1にて得たフェノール樹脂100部に対して尿素1.5部（対樹脂1.5%相当）を添加しフェノール樹脂を得た。

【0030】（実施例3）デカンター装置を備えた4つ口フラスコにフェノール846部、92%パラホルムアルデヒド586部（F/P=2.0モル）、キシレン169部、及び触媒として酢酸亜鉛4.23部を加え、還流温度（125～120℃）にて脱水しながら3時間保持する。次いで真空度8MPa以上で減圧蒸留を開始し90℃まで蒸留し、同じ減圧下にて水蒸気を吹き込みながら3時間90℃に保持後、希釈溶剤として水/メタノール=9/1の混合液を390部加え冷却し、尿素20

部（対樹脂1.5%相当）フェノール樹脂1330部を得た。

【0031】（実施例4）温度計、攪拌装置、冷却管を備えた4つ口フラスコにフェノール846部、92%パラホルムアルデヒド366.8部、42.5%ホルマリン813.3部（F/P=2.5モル）及び触媒として酢酸亜鉛2.12部を加え攪拌を開始し、還流温度に昇温し9時間保持する。次いで真空度8MPa以上で減圧蒸留を開始し90℃まで蒸留し、同じ減圧下にて水蒸気を吹き込みながら5時間保持後、水400部にて希釈冷却し、尿素39部（対樹脂3%相当）を加えフェノール樹脂1350部を得た。

【0032】（比較例1）温度計、攪拌装置、冷却管を備えた4つ口フラスコにフェノール846部、42.5%ホルマリン972部（F/P=1.5モル）及び触媒として48%苛性ソーダ33.8部を加え攪拌を開始し、75℃に昇温し2時間保持する。次いで真空度8MPa以上で減圧蒸留を開始し80℃まで蒸留し、同じ減圧下にて水蒸気を吹き込みながら2時間保持後、希釈溶剤として水/メタノール=9/1の混合液410部にて希釈冷却し、フェノール樹脂1400部を得た。

【0033】尚、上記実施例1～4及び比較例1にて得られた樹脂には鋳型強度を向上させるためにアミノシラン（N-アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン）を樹脂に対し0.5%添加した。

【0034】上記実施例1～4及び比較例1で得られた樹脂の性状及び性能を表1～表3に示す。

【0035】

【表1】

樹脂の性状	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
不揮発分(%)	70.3	69.5	69.0	71.3	70.5
粘度(CPS)	80	75	100	70	100
遊離ホルムアルデヒド(%)	0.75	0.20	0.31	0.45	0.70
O/P比	13.5	13.3	15.6	15.9	1.0
ジメチルエーテル/フェノール=モル比	0.23	0.23	0.30	0.30	0.01

註1) 試験条件

<不揮発分>

測定温度・時間：135±2.5℃×1時間

測定容器：アルミ泊シャーレ（内径60mm、深さ25mm、曲率半径30.5mm）

サンプル：10±0.1g

$$\text{不揮発分 (\%)} = \frac{C - A}{B - A} \times 100$$

A: アルミ箔シヤシレの重量 (g) シルアミン法) > サンプル 5 g を精秤し、水又はメタノール 50 ml を加え、PH 4.0 に調整した 7 % 塩酸ヒドロキシルアミン 50 ml を加え、所定時間放置後 1 N 水酸化ナトリウム溶液で PH 4.0 まで滴定した。
 B: " + サンプル量 (g)
 C: 乾燥後の重量 (g)
 <粘度> 25℃ で B 型粘度計で測定した。
 【0036】 <遊離ホルムアルデヒド量 (塩酸ヒドロキ

【0037】

$$\text{遊離ホルムアルデヒド含有量 (\%)} = \frac{AXFX3}{S}$$

A: 1 N 水酸化ナトリウム使用量 (ml)

F: " の力価

S: サンプルの重量 (g)

<O/P 比> 13C-NMR にて官能基濃度を測定した。

【0038】 <ジメチレンエーテル/フェノール=モル比> 13C-NMR にて官能基濃度を測定した。

【0039】

【表2】

圧縮強度 (Kg/cm ²)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
1 時間後	0.2	0.3	0.7	0	1.4
3 時間後	7.8	10.7	14.8	3.9	25.4
5 時間後	30.5	32.5	35.6	23.3	36.3
24 時間後	73.1	70.5	69.4	74.2	56.0
可使10分X24時間後	72.1	70.1	69.2	73.5	54.7

註 1) 混練条件

砂温・放置条件: 20℃ X 20℃ X 70% RH

砂: フリーマントル新砂

樹脂: 1% / 砂

硬化剤 (70% キシレンスルホン酸): 樹脂に対し 40%

混練装置: 多腕式ミキサー (90 rpm)

註 2) 試験条件

30 <圧縮強度> 混練造形した試験片 (50 mm 径、50 mm 高さ) を経過時間毎にアムスラー万能試験機にて圧縮強度を測定した。(n=2 平均値)

また、混練した砂を 10 分間放置後、手込め造形 (50 mm 径、50 mm 高さ) し 24 時間後に圧縮強度を測定した。(n=2 平均値)

【0040】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
開始時粘度 (cps)	80	75	100	70	100
10 日後	90	92	115	72	210
20 日後	130	125	140	110	390
30 日後	150	143	160	165	800

註 1) 試験条件

50 25℃ の恒温水槽中に樹脂を貯蔵し、経日毎に B 型粘度

計にて粘度変化を測定した。

【0 0 4 1】

【発明の効果】本発明の鋳物用樹脂組成物は従来のフェノール樹脂に比較して、貯蔵安定性に優れ、鋳型造形時

に高強度を付与することから、樹脂添加量の削減につながり、作業環境を改善させ、実用上非常に有益な組成物を提供することができる。